

ゾルーゲル法によるセラミックコーティング

深谷 英世 山口 知宏 伊藤 政巳

Ceramic Coatings by Sol-Gel Process

by

Hideyo FUKAYA, Tomohiro YAMAGUCHI and Masami ITO

金属アルコキシドからチタニア系、アルミナーチタニア系、ジルコニア系コーティング溶液を調製し、ディッピング法によるコーティングを行った。アルコール系溶媒の場合、ジエタノールアミンの添加により加水分解速度が制御され、均一で透明なコーティング膜が得られた。溶媒がシクロヘキサンの場合、ジエタノールアミン無添加でも良好なコーティング膜が得られた。膜が厚くなると亀裂が入り易いため、コーティング溶液の粘性を下げ、基板の引き上げ速度を遅くする必要がある。ガラス基板へのジルコニアコーティングは耐アルカリ性、表面硬度を向上させた。アルミナ基板へのジルコニアコーティングは高温での鉛系釉薬との濡れを悪くし、接触角を大きくすることができた。また、アルミナ基板へのチタニアコーティングはチタン酸アルミニウムの生成により、釉薬との接触角を大きくすることができた。

1. まえがき

前報¹⁾ではゾルーゲル法により、セラミックス超微粒子とセラミックス粒子・セラミック繊維との複合化について検討したが、本研究では金属アルコキシドからゾルーコーティング溶液を調製し、ディッピング法によるセラミックス、ガラス表面のコーティングについて検討した。ディッピング法は操作が比較的容易で、簡単な設備で行うことができ、面積の大きなものへのコーティングが可能である。しかし、均一で、亀裂の少ないコーティング膜を得るためには、ゾルーコーティング溶液の調製条件、コーティング条件、膜厚等について検討する必要がある。そこでチタニア、ジルコニア等のコーティング膜を作製し、コーティング膜の成膜性、コーティング膜の性状について検討し、物理的性質（表面硬度、曲げ強さ）、化学的性質（耐食性、濡れ性）への影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 コーティング溶液の調製

金属アルコキシドとして和光純薬製チタンイソプロポキシドとアルミニウムイソプロポキシド、高純度化学研究所製ジルコニウム-*n*-ブトキシド（ブチルアルコール溶液81.8%）を用いた。溶媒としてエチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサンを用いた。溶媒がエチルアルコール、イソプロピルアルコールの場合、加水分解速度を制御するためジエタノールアミンを等モ

ル添加した。

2.1.1 チタニア系

(1)チタンイソプロポキシド-ジエタノールアミン-エチルアルコール-水系

チタンイソプロポキシドに等モルのジエタノールアミンと2倍モルのエチルアルコールを添加して混合した。この溶液に所定量のエチルアルコール水溶液を滴下して加水分解し、ゾルー溶液とした。また、エチルアルコールを等モルのイソプロピルアルコールで置き換えた系についても調製した。

(2)チタンイソプロポキシド-シクロヘキサン系

チタンイソプロポキシドにモル比で4~8倍量のシクロヘキサンを添加した溶液を調製し、室温、大気中で1時間攪拌、混合し、コーティング溶液とした。ジエタノールアミンはシクロヘキサンに不溶のため添加できなかった。

2.1.2 アルミナーチタニア系

アルミニウムイソプロポキシドを窒素中、マントルヒーターで80℃に加熱し、還流、攪拌を行いながらシクロヘキサンに溶解した。別にチタンイソプロポキシドのシクロヘキサン溶液を調製し、両者を室温、大気中で1時間攪拌、混合し、コーティング溶液とした。アルミニウムイソプロポキシド、チタンイソプロポキシド及びシクロヘキサンの混合モル比は1:1:8、1:1:16とした。アルミニウムイソプロポキシドの溶解性はエチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサンの順に大きくなるが、シクロヘキサンの加水分解物はゲ

ル状となるため、水添加による加水分解は行わなかった。

2.1.3 ジルコニア系

ジルコニウム-n-ブトキシドにモル比で10倍量のシクロヘキサンを添加した溶液を調製し、室温、大気中で1時間攪拌、混合し、コーティング溶液とした。

2.2 コーティング膜の作製及びその基礎性状

コーティング溶液にソーダ石灰ガラス基板、#5000で研磨したアルミナ基板を浸し、引き上げ速度5~200mm/分でコーティングした。120℃で20分乾燥後、コーティングを繰り返し、ガラス基板は120~500℃で1時間、アルミナ基板は1000~1500℃で1時間の加熱処理を行った。ガラス基板へのコーティング量を測定し、引き上げ速度とコーティング量との関係を調べた。また、コーティング膜が薄い場合、表面粗さ計によりコーティング膜のプロフィールを縦倍率20000倍、横倍率100倍で測定した。乾燥後又は加熱処理後のコーティング面を顕微鏡で観察し、コーティング膜の均質性、亀裂の有無を調べた。示差熱重量測定によりコーティング膜の加熱分解挙動、結晶相の相転移を調べた。更に、X線回折により基板の加熱処理による生成結晶相を調べた。コーティング膜が薄く、X線回折強度が弱い場合、通常のX線回折による測定に加え、繰り返しによる積算又は薄膜X線回折装置(40 kV、120mA、入射角1°)による測定を行った。

2.3 コーティング膜の物理的性質

ジルコニアコーティングしたガラス基板のビッカース硬さ、ヌーブ硬さを測定した。また、ガラス基板の引っ張り応力側、中央部にビッカース圧こん、ヌーブ圧こん(長いくぼみを試験片長手方向に垂直とする)を導入後、コーティングし、曲げ試験(スパン2cm、クロスヘッド速度0.5mm/分)を行い、コーティングによる曲げ強さへの影響を調べた。

2.4 コーティング膜の化学的性質

ジルコニアコーティングしたガラス基板について、室温、120℃及び150℃で1規定NaOH溶液による耐アルカリ性試験を行い、表面質量損失から耐食性を評価した。

チタニア系、アルミナ-チタニア系及びジルコニア系コーティング溶液でコーティング後、1000、1400℃で加熱処理したアルミナ基板について3種類の釉薬(軟化温度700℃、1100℃、1200℃)との濡れ性を高温加熱顕微鏡により調べた。また、濡れ性についてチタン酸アルミニウム基板との比較も行った。加熱顕微鏡で観察後、釉薬と基板との融着部断面の元素分布状態をEDXにより調べた。

3. 実験結果及び考察

3.1 ジエタノールアミンの添加、溶媒による成膜性への影響

チタンイソプロポキシドに等モルのジエタノールアミンを添加し、溶媒にエチルアルコールを用い、溶媒と水添加量を変えて成膜性への影響について検討した結果を表1に示す。

チタンイソプロポキシドに対して等モルのジエタノールアミン添加により透明なコーティング膜が得られた。これはジエタノールアミンがチタンイソプロポキシドとキレートを形成し、加水分解に対する安定化に寄与したためと考えられる²⁾。しかし、水添加量が多くなると加水分解によるゲル化が進み、コーティング液の粘性が増し、コーティング厚さが増加した。コーティング膜が厚くなると乾燥、有機物の熱分解により亀裂が生成し易くなり、残留熱分解物により着色するため、均一で透明なコーティング膜は得られなかった。水添加量が多くても、溶媒量が多い場合には粘性が低下し、良好なコーティ

表1 コーティング膜の性状

コーティング溶液組成 モル(比) チタンイソプロポキシド: エチルアルコール: 水	加熱処理なし		120℃×1h		500℃×1h	
	引き上げ速度mm/分		引き上げ速度mm/分		引き上げ速度mm/分	
	50	100	50	100	50	100
1:4:1	○	○	△	×	○	—
1:6:1	○	○	○	△	○	○
1:8:1	○	○	○	○	○	○
1:4:2	○	△	×	×	—	—
1:6:2	○	○	○	×	○	—
1:8:2	○	○	○	○	○	×
1:4:3	△	×	×	—	—	—
1:6:3	○	△	×	×	×	×
1:8:3	○	○	○	△	×	×

○:異常無 △:わずかに亀裂 ×:亀裂

ング膜が得られた。

溶媒にイソプロピルアルコールを用いた場合も同様の結果が得られた。

溶媒にシクロヘキサンを用いた場合、ジエタノールアミン無添加でも引き上げ速度100mm/分で、均一で透明なコーティング膜が得られた。これは非極性のシクロヘキサンが疎水性の層を形成し、金属アルコキシドと水分子との結合を妨げ、加水分解速度を抑制したためと考えられる^{3) 4)}。

3.2 引き上げ速度、粘性によるコーティング膜厚への影響

チタンイソプロポキシド-ジエタノールアミン-エチルアルコール-水系について、引き上げ速度とコーティング厚さとの関係を調べた。引き上げ速度とコーティング量との関係を図1に示す。引き上げ速度の増加と共にコーティング量は増加し、コーティング膜が厚くなると共に干渉色は赤紫から緑に変化した。

更に、エチルアルコールと水添加量を変えてチタニアコーティングしたアルミナ基板について、アルミナ、ル

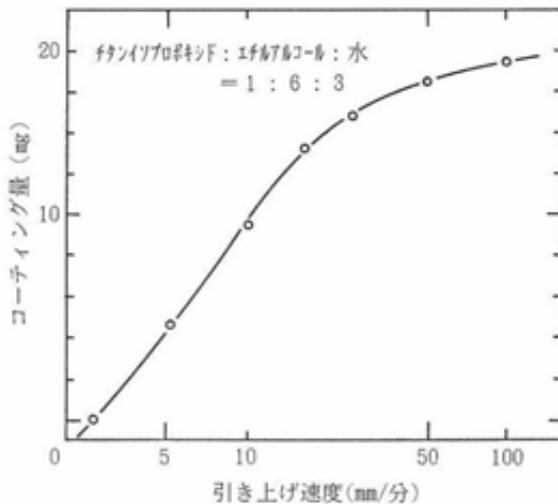


図1 引き上げ速度とコーティング量との関係

チルのX線回折強度を調べた結果を図2に示す。水のモル数増加によりルチルのX線回折強度は増大し、アルミナのX線回折強度は減少した。これは水のモル数増加がコーティング溶液の粘性を増加させてコーティング膜を厚くし、チタンイソプロポキシドの加水分解を促したためと考えられる。エチルアルコールのモル数増加は、コーティング溶液の粘性を低下させてコーティング膜を薄くするため、ルチルのX線回折強度は減少し、アルミナのX線回折強度は増大した。コーティング膜の厚さは1 μ m以下と薄いため、表面粗さ計により膜厚を測定した。図3に表面粗さ計による測定結果を示す。膜厚は0.2~0.3 μ mで、基板に平行で、均一なコーティング膜厚を示した。

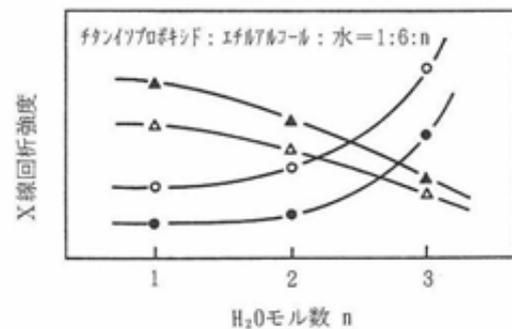


図2 コーティング溶液組成及び引き上げ速度による影響

-▲-アルミナ 50mm/分 -●-ルチル 50mm/分
-△-アルミナ100mm/分 -○-ルチル100mm/分

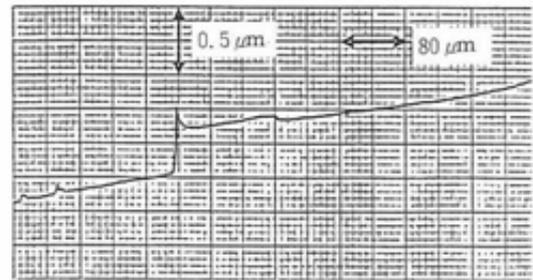


図3 表面粗さ計によるコーティング厚さの測定

引き上げ速度 30mm/分

表2 ヌーブ硬さ試験

試験荷重 (g)	コートなし			2回コート(500°C)		
	圧こん長さ (μ m)	圧こん深さ (μ m)	HK kgf/mm ²	圧こん長さ (μ m)	圧こん深さ (μ m)	HK kgf/mm ²
10	16.0	0.507	560	13.1	0.415	830
25	24.4	0.774	600	21.6	0.685	760
50	37.6	1.19	500	34.5	1.09	600
100	53.3	1.69	500	52.6	1.669	510
200	78.0	2.47	470	72.2	2.291	550
300	98.1	3.11	440	92.8	2.944	500
500	125.1	3.96	460	123.2	3.909	470

3.3 生成相

チタンイソプロポキシド系、アルミニウムイソプロポキシド-チタンイソプロポキシド複合系によるチタニアコーティング膜について薄膜X線回折(40kV、120mA、入射角 1° 、 $2\theta=16\sim 20$ 、30回積算)により生成相を調べた。その結果、いずれの系でも1000°C焼成によりチタン酸アルミニウム(41-258)の生成が認められ、チタニアコーティング膜とアルミナ基板とが反応したものと考えられる。

ジルコニアコーティング膜について薄膜X線回折により生成相を調べた結果、400°Cまでは非晶質であったが、500°Cでは正方晶の生成が認められた。また、示差熱重量分析の結果、有機物の加熱分解に伴うブロードな発熱ピークの他に430°C付近に結晶化によるシャープな発熱ピークが認められたが、この発熱ピークは正方晶への結晶化によるものと考えられる。

3.4 硬さ

ジルコニアコーティングしたガラス基板のヌープ硬さ測定結果を表2に示す。ヌープ硬さは試験荷重が10~50gと小さな範囲で、Hk=500~600からHk=600~830へと向上した。試験荷重10~50gの圧こん長さから求めた圧こん深さは0.4~1 μm となり、コーティング膜厚と同程度であり、ヌープ硬さが向上したと考えられる。

ビッカース硬さはジルコニアコーティングにより向上しなかったが、ビッカース圧子の対面角がヌープ圧子よ

りも小さく、圧こんが深くなったためと考えられる。

3.5 曲げ強さ

ジルコニアコーティングによる曲げ強さへの影響を表3に示す。曲げ強さはコーティングにより1330kgf/cm²から1560kgf/cm²へと増加した。

ヌープ圧子を圧入した場合、試験荷重1000gでも曲げ強さの低下はほとんどなく、ヌープ圧子を圧入後コーティングしても曲げ強さは増加しなかった。ビッカース圧子を圧入した場合、試験荷重500gで曲げ強さは580kgf/cm²へと大きく低下したが、圧子圧入後のコーティングにより曲げ強さは980kgf/cm²へと回復した。

試験荷重500gの場合、ヌープ圧子の深さは4 μm 、長さは125 μm 、ビッカース圧子の深さは8 μm 、長さは42 μm であり、曲げ強さは圧子の長さよりも深さによる影響が大きいと考えられ、コーティングによりある程度の強度回復が可能であった。

3.6 耐食性

ジルコニウム-n-ブトキシド-シクロヘキサン系コーティング溶液からガラス基板を10mm/分で引き上げ、120°Cで20分乾燥後、コーティングを繰り返した。コーティングを2、5、10回行った後、230°C、500°Cで加熱処理し、耐アルカリ性試験を行った。その結果を表4に示す。室温で60時間の耐アルカリ性試験では生地ガラス、ジルコニアコーティングガラスいずれも質量減は認められなかった。120°Cで2時間の場合、生地ガラスの表面

表3 ヌープ圧子、ビッカース圧子圧入後の曲げ強さとコーティングによる曲げ強さへの影響

(kgf/cm²)

試験荷重 (g)	ヌープ圧子 圧入後	ヌープ圧子 圧入後コーティング	ビッカース圧子 圧入後	ビッカース圧子 圧入後コーティング
0	1330	1560	1340	1560
50	1350	1270	1240	1650
100	1380	1410	1280	1500
300	1230		730	
500	1380	1340	580	980
1000	1350		570	

表4 耐アルカリ性試験(1規定NaOH)

コーティング回数 /加熱処理温度	表面質量損失(mg/cm ²)			
	120°C-2時間	120°C-4時間	120°C-16時間	150°C-2時間
生地ガラス	0.25	0.62	5.18	3.81
2回/230°C	0.24	0.59	5.16	2.97
2回/500°C	0.22	0.54	4.30	2.55
5回/500°C	0.07	0.39	4.23	2.10
10回/500°C	0.003	0.21	2.54	1.93

質量損失は $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ となり、コーティング回数2回とほぼ同じであったが、コーティング回数10回の表面質量損失はごくわずかであった。120°Cで4時間の場合、表面質量損失は生地ガラスの $0.62\text{mg}/\text{cm}^2$ に対して10回コーティングでは $0.21\text{mg}/\text{cm}^2$ となり、コーティング回数の増加と共に減少した。16時間では2~5 mg/cm^2 の表面質量損失となり、コーティング膜の剥離が起こった。150°Cでは、2時間で表面質量損失が顕著となった。

ジルコニアコーティングによりガラスの耐アルカリ性が向上する機構は、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ がアルカリ性水溶液中で重合し易く、コロイド状の表面層を形成するためと考えられる³⁾。基板がガラスのため加熱処理温度が低く、コーティング膜の密性が十分ではないが、ジルコニアコーティングしたものは生地ガラスに比べて耐アルカリ性が向上した。

3.7 濡れ性

ジルコニアとチタニアでコーティングしたアルミナ基板とチタン酸アルミニウム基板について3種類類の釉薬（軟化温度700°C、1100°C、1200°C）との濡れ性を高温加熱顕微鏡により調べた。釉薬Aは鉛系低温釉であり、780°Cでの熔融軟化状態を写真1に示す。濡れによる基板と釉薬との接触角はアルミナ基板、ジルコニアコーティング基板、チタン酸アルミニウム基板の順に大きくなり、ジルコニアコーティングしたアルミナ基板は鉛系釉薬に濡れ難くなった。釉薬Bはフリット釉であり、1140°Cでの熔融軟化状態を写真2に示す。濡れによる基板と釉薬との接触角はアルミナ基板、チタニアコーティング基板、チタン酸アルミニウム基板の順に大きくなり、チタニアコーティングしたアルミナ基板はフリット釉に濡れ難くなった。

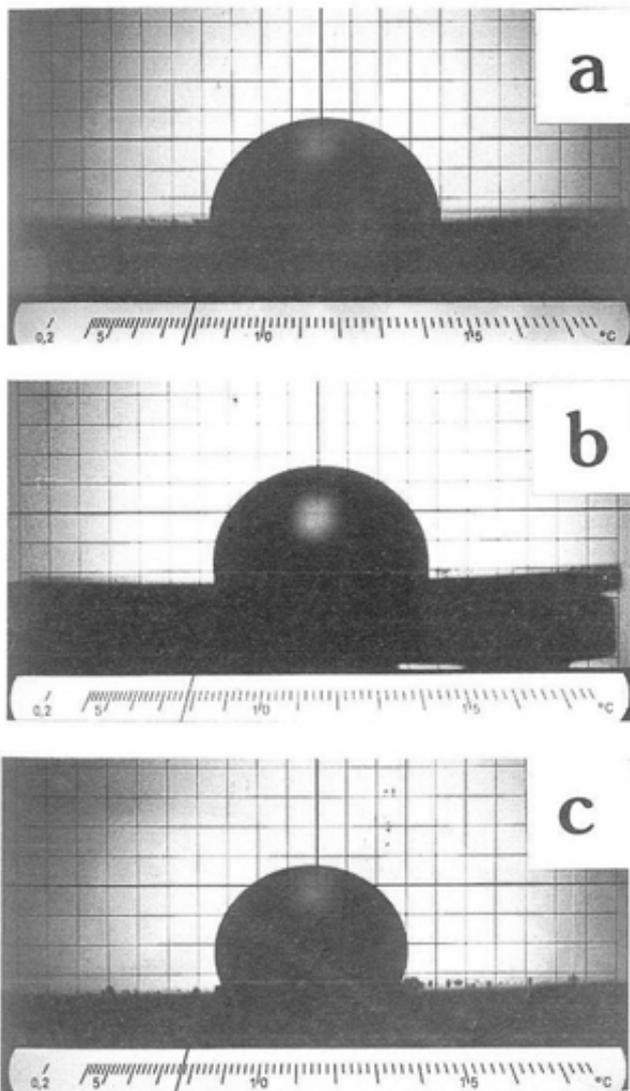


写真1 加熱顕微鏡 (780°C : 鉛釉)

- a)アルミナ基板 b)ジルコニアコーティング
c)チタン酸アルミニウム基板

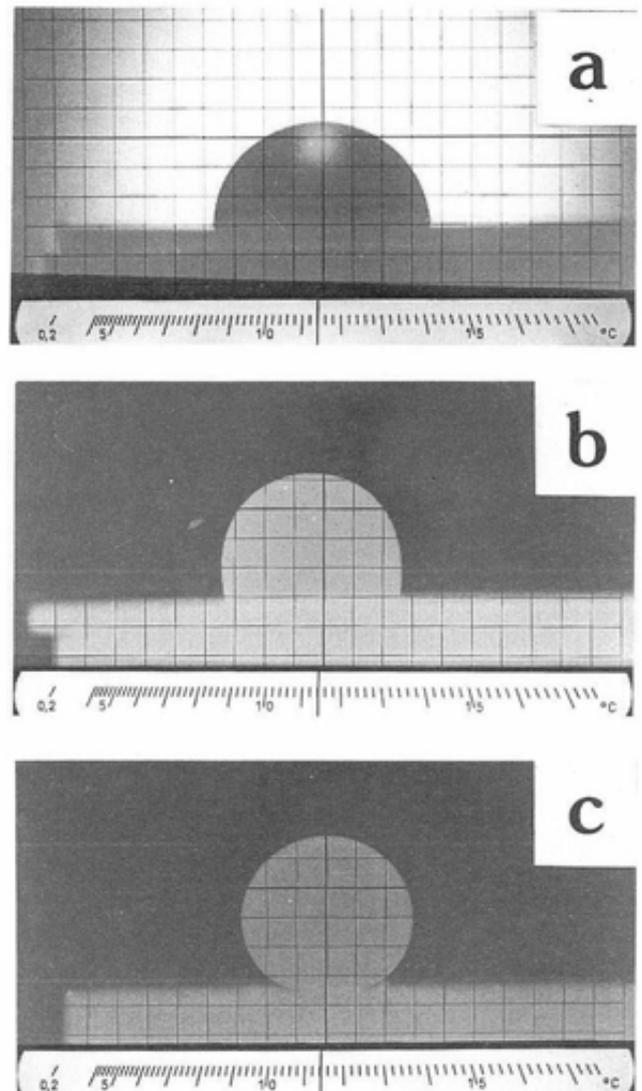


写真2 加熱顕微鏡 (1140°C : フリット釉)

- a)アルミナ基板 b)チタニアコーティング
c)チタン酸アルミニウム基板

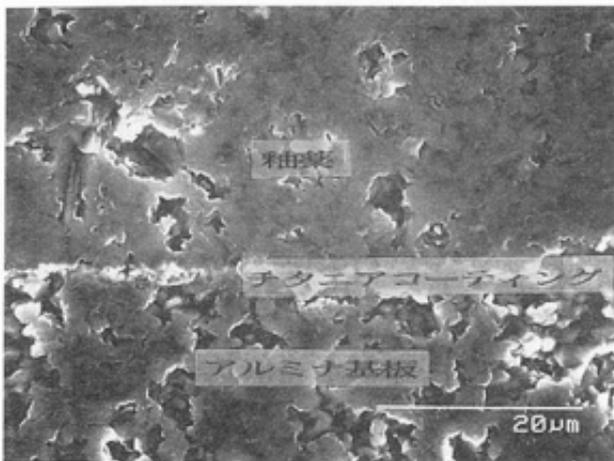


写真3 チタニアコーティング基板と釉薬との
融着部断面

加熱顕微鏡で観察後、釉薬と基板との融着部断面の微構造、元素分布状態をSEM、EDXにより調べた。その結果、釉薬とアルミナ基板との境界面にジルコニウム、チタンが高濃度に分布しており、釉薬との濡れ性に影響したと考えられる。写真3にチタニアコーティング基板の融着部断面を示す。釉薬とアルミナ基板との境界面にチタンが白く帯状に存在している。

4. まとめ

金属アルコキシドからチタニア系、アルミナ-チタニア系、ジルコニア系コーティング溶液を調製し、ディッピング法により、ガラス、アルミナ表面にジルコニア、チタニアの均一なコーティング膜を作製できた。

- (1) アルコール系溶媒の場合、ジエタノールアミンの添加により加水分解速度が制御され、均一で透明なコーティング膜が得られた。
- (2) 溶媒がシクロヘキサンの場合、ジエタノールアミン無添加でも良好なコーティング膜が得られた。
- (3) ガラス基板へのジルコニアコーティングは耐アルカリ性、表面硬度を向上させた。
- (4) アルミナ基板へのジルコニアコーティングは高温での鉛系釉薬との濡れを悪くし、接触角を大きくすることができた。
- (5) アルミナ基板へのチタニアコーティングはチタン酸アルミニウムの生成により、釉薬との接触角を大きくすることができた。

文献

- 1) 深谷英世, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 19, 7~12 (1992)
- 2) 鈴木達彦, 鈴木理悌, 松田良夫, 小林啓佑, 高橋康隆, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98, 754~758 (1990)
- 3) D.Ganguli and D.Kundu, J.Mater.Sci. Let. 3, 503 (1984)
- 4) 田中義身, 岩本信也, 梅咲則正, 高温学会誌, 17, 141~155 (1991)
- 5) 鈴木由郎, セラミックス, 11, 604 (1976)